

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/035711 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08G 18/08, C08L 75/04, C08G 18/79
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/03646
- (22) Date de dépôt international :
24 octobre 2002 (24.10.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
01/13849 26 octobre 2001 (26.10.2001) FR
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : GEMO-
PLAST [FR/FR]; Lieu Dit La Tavernette, F-38290 Fron-
tonas (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
LAGNEAUX, Didier [FR/FR]; Chemin du Matelot,
F-38460 Choezeau (FR). PASCAULT, Jean-Pierre
[FR/FR]; 40, rue Château Gaillard, F-69100 Villeurbanne
(FR). DUMON, Michel [FR/FR]; Rue Clément Michut,
F-69100 Villeurbanne (FR). MECHIN, Françoise
[FR/FR]; 51, rue Sully, F-69006 Lyon (FR).
- (74) Mandataires : DUPUIS, François etc.; Cabinet LAU-
RENT & CHARRAS, 3, place de l'Hôtel de Ville, Boîte
postale 203, F-42005 Saint-Etienne (FR).
- (81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reques
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: PURE OR MIXED GRAFTED THERMOSETTING THERMOPLASTIC POLYURETHANE, AND THERMOSET
POLYURETHANE OBTAINED AFTER CROSSLINKING

(54) Titre : POLYURETHANNE THERMOPLASTIQUE THERMODURCISSABLE GREFFE, PUR OU EN MELANGE, ET
POLYURETHANNE THERMODURCI OBTENU APRES RETICULATION

(57) Abstract: The invention concerns a pure or mixed grafted thermosetting thermoplastic polyurethane obtainable by direct graft-
ing on a pure or mixed thermoplastic polyurethane, of a crosslinking agent selected in the group comprising diisocyanate trimers
capable of initiating the crosslinking reaction at a temperature higher than 85 °C and blocked isocyanates, whereof the reactivation
temperature is higher than 85 °C.

(57) Abrégé : Polyuréthane thermoplastique thermodurcissable greffé, pur ou en mélange, susceptible d'être obtenu par greffage
direct sur un polyuréthane thermoplastique pur ou en mélange, d'un agent réticulant choisi dans le groupe comprenant les trimères
de diisocyanate aptes à initier la réaction de réticulation à une température supérieure à 85°C et les isocyanates bloqués, solides ou
liquides, dont le point de déblocage est supérieur à 85°C.

WO 03/035711 A1

POLYURETHANNE THERMOPLASTIQUE THERMODURCISSABLE
GREFFE, PUR OU EN MELANGE, ET POLYURETHANNE
THERMODURCI OBTENU APRES RETICULATION

5 L'invention concerne un polyuréthane thermoplastique (TPU) thermodurcissable greffé, pur ou en mélange, qui présente l'avantage de s'autoréticuler en présence d'eau ou non, uniquement dans des conditions de températures élevées (au moins supérieures à 85°C, avantageusement supérieures à 90°C) et en l'absence de catalyseur. Elle a également pour objet le
10 polyuréthane pur ou en mélange thermodurci après autoréticulation dudit TPU thermodurcissable.

Différentes matières thermoplastiques sont mises en œuvre pour l'élaboration de certains produits tels que tubes de transport de fluides chauds,
15 câbles électriques, roues pleines, joints, silentblocs, semelles de chaussures, etc...

Les polyuréthanes thermoplastiques sont utilisés dans ces différentes applications, notamment pour leur facilité de mise en œuvre et leur exceptionnelle qualité à température ambiante, leur souplesse et leur résistance mécanique.
20 Toutefois, ces matières présentent l'inconvénient d'être peu résistantes physiquement à la chaleur de sorte que les produits obtenus à partir de ces matières, en fonction de leur utilisation, présentent une longévité faible lorsqu'ils sont utilisés dans une atmosphère présentant une température relativement élevée. Au contraire, les résines polyuréthanes thermodurcissables, si elles sont
25 effectivement prévues pour résister à la chaleur, restent très difficiles à façonner, de sorte que leur emploi est limité.

Au regard de ces différents problèmes, l'objectif a donc été de développer des polyuréthanes présentant les caractéristiques physiques et la facilité de
30 transformation des polyuréthanes thermoplastiques et les caractéristiques

thermomécaniques des polyuréthanes thermodurcissables, et notamment leur résistance en température.

5 Pour ce faire, il était nécessaire de rendre les TPU réticulables de sorte qu'ils puissent être ultérieurement transformés, c'est à dire mis en forme, puis seulement alors, réticulés pour obtenir un produit fini thermodurci.

10 Pour résoudre ce problème, le Demandeur a proposé dans le document FR-A-2 794.759, de greffer des organosilanes hydrolysables sur des polyuréthanes thermoplastiques à l'aide d'un diisocyanate jouant le rôle d'agent de pontage entre la chaîne polymérique et l'organosilane. Cet agent de pontage permet en outre d'accrocher l'aminosilane et l'empêche de rompre les chaînes principales du polyuréthane.

15 Même si ce procédé permet de rendre le TPU effectivement réticulable par polycondensation des groupes silanol, le Demandeur a constaté que la réticulation débutait à température ambiante et en présence d'humidité, interdisant donc le stockage du TPU de manière durable. En outre, le phénomène de réticulation s'accélère au moment du séchage (environ 80°C) rendant le TPU inapte à être
20 transformé. On sait en effet que cette phase de chauffage, avant transformation, est indispensable car une infime présence d'eau entraînerait une réticulation dans l'extrudeuse au moment de la transformation, conduisant à des casses mécaniques de grande importance. Ce procédé présente en outre l'inconvénient de nécessiter une teneur et un nombre de réactifs élevés, créant de fait un surcoût, qui limite le
25 volume des applications finales. Enfin, Le Demandeur a constaté que le TPU ainsi greffé ne pouvait être transformé à une température supérieure à environ 180°C dans la mesure où, au-delà de cette température, les liaisons permettant la réticulation ultérieures créées se brisaient rapidement.

30 En d'autres termes, l'objectif que se propose de résoudre l'invention est de fournir un TPU présentant les caractéristiques suivantes :

- incapacité à s'autoréticuler en présence d'eau à une température inférieure à au moins 85°C, c'est à dire à une température d'au moins 5°C, avantageusement 10°C supérieure à la température de séchage (environ 80°C) du TPU greffé avant transformation,
- 5 - nombre réduit de constituants,
- transformation possible du TPU greffé avant réticulation à une température supérieure à 180°C sans destruction des liaisons permettant la réticulation créées dans le TPU greffé.

10 Pour ce faire, le Demandeur a cherché à greffer directement sur le TPU un diisocyanate (par exemple MDI), en absence de silane. Les vitesses de réaction des diisocyanates avec les polyuréthannes thermoplastiques dans des réacteurs du type mélangeurs internes ou extrudeuses ont ensuite été étudiées. Il a été constaté que la réaction de greffage d'une des deux fonctions (NCO) du diisocyanate était

15 très rapide sous pression et en température, et ce en absence d'eau. La fonction (NCO) restant libre devenait moins réactive. Concrètement, un polyuréthane thermoplastique voit son MVR (MELT VOLUME RATE) réduit de 2 après son greffage avec le diisocyanate. Le TPU greffé devient alors très sensible à l'eau de par la présence de la fonction (NCO) libre. Cette matière sous forme de granulé ne

20 peut pas être stockée longtemps, ne peut pas être manipulée facilement par le transformateur final car elle ne peut être transportée par aspiration et attendre sa mise en œuvre à l'air libre, sans être séchée au dernier moment comme tous les polyuréthannes thermoplastiques du commerce. Le séchage final réticule le polyuréthane sous sa forme granulée et ne permet pas sa transformation

25 thermoplastique. Comme déjà dit, il ne faut surtout pas transformer le polyuréthane diisocyanate greffé sans le sécher car une infime présence d'eau entraînerait une réticulation, ce qui conduirait à des casses mécaniques de grande importance au moment de la transformation.

30 Le TPU greffé que propose l'invention résout l'ensemble de ces problèmes.

Plus précisément, l'invention concerne un polyuréthane thermoplastique thermodurcissable greffé, pur ou en mélange, susceptible d'être obtenu par greffage direct sur un polyuréthane thermoplastique pur ou en mélange, d'un agent réticulant choisi dans le groupe comprenant les trimères de diisocyanate aptes à initier la réaction de réticulation à une température supérieure à 85°C et les isocyanates bloqués, solides ou liquides, dont le point de déblocage est supérieur à 85°C.

Dans la suite de la description et dans les revendications, par "*TPU pur ou en mélange*", on désigne un TPU seul ou en mélange avec au moins un polymère thermoplastique choisi dans le groupe comprenant, de manière non limitative, le PP (polypropylène), le PET (polyéthylène téréphtalate), le POM (polyoxyméthylène), le PBT (polybutylène téréphtalate), le PEHD (polyéthylène haute densité), le PS (polystyrène atactique, isotactique et syndiotactique), l'ABS (acrylonitrile/butadiène/styrène), le PMMA (polyméthacrylate de méthyle), le PC (polycarbonate), le PVC (polychlorure de vinyle), le PEEK (polyéther éther cétone), le PPE (polyphénylène éther), le PSU (polysulfone), le polycétone aliphatique, leurs homo-, co- et terpolymères. Le PE (polyéthylène), le PP (polypropylène) métallocène, le SBS (styrène butadiène styrène), le SEBS (styrène éthylène butadiène styrène), le COPE (copolyester bloc ester), l'EPDM (éthylène propylène diène), leurs homo-, co- et terpolymères.

Bien entendu, le rapport TPU/polymère thermoplastique variera en fonction des caractéristiques mécaniques souhaitées du mélange final, compris en pratique entre 100/00 et 40/60 avantageusement 70/30.

Un tel polyuréthane thermodurcissable est nouveau au regard de l'état de la technique connu du Demandeur, non seulement de par sa structure (nombre de constituants limités et agent réticulant spécifique), mais également de par son comportement. Le Demandeur a en effet constaté que de manière tout à fait surprenante, la sélection de l'agent réticulant, en l'absence de silane, évitait le

déclenchement d'un phénomène de réticulation à température ambiante malgré la présence d'eau et qu'il était nécessaire, pour initier la réticulation, d'augmenter la température jusqu'aux environ d'au moins 85°C, soit jusqu'à une température supérieure à la température de séchage (80°C), et ce, en l'absence de catalyseur.

5 En pratique, la réticulation est effectuée à une température supérieure à 100°C, comprise entre 110 et 130°C ou plus, en fonction de la température de déblocage du diisocyanate, pendant 2 heures, après une reprise d'humidité initiale du polymère pendant 24 heures. A température ambiante, il est possible de réticuler le TPU thermodurcissable de l'invention, mais seulement en présence d'un

10 catalyseur du type étain ou bismuth et en plusieurs jours. En d'autres termes, le polyuréthane thermoplastique greffé de l'invention ne réagit pas ou très peu avec l'eau à des températures inférieures à 85°C, avantageusement 100°C, ce qui permet de le stocker à l'air libre dans des sacs polyéthylène standard. En outre, cela permet au transformateur final de manipuler le produit greffé sans

15 précautions particulières, en ne respectant que les précautions usuelles des polyuréthanes thermoplastiques standards. Comme déjà dit, il est ainsi possible, avant la réticulation, de sécher le polyuréthane pendant au moins 2 heures, avantageusement 6 heures, sans pour autant que le TPU greffé ne commence à réticuler. En outre, le Demandeur a constaté que la viscosité du polyuréthane

20 thermoplastique, après greffage, n'était réduite que d'un facteur de 1,5 au lieu de 2 lorsque le polyuréthane est greffé avec un diisocyanate, ce qui permet d'élargir la plage de travail. De plus, lors de la transformation finale, le MVR de la matière se réduit encore d'un facteur 2, ce qui améliore la rhéologie du polymère dans l'extrudeuse et les calibreurs, et réduit la formation des rotassures lors de

25 l'injection dans les moules. En définitive, il apparaît que le polyuréthane greffé a un comportement plus proche de celui des polyéthylènes que des polyuréthanes thermoplastiques standards. Enfin, le Demandeur a observé que les liaisons de réticulation présentaient une résistance en température nettement supérieure aux liaisons obtenues avec les diisocyanates utilisés seuls ou en présence de silanes.

30 Cette caractéristique permet, en cas de mélange de TPU avec d'autres polymères, de ne pas rompre les liaisons de réticulation, et donc de ne pas perdre les

caractéristiques mécaniques, thermiques et chimiques du mélange lors de la transformation finale, à des températures élevées supérieures à 180°C.

Selon une première caractéristique de l'invention, l'agent réticulant est un trimère de diisocyanate ou un isocyanate bloqué, dont les molécules de base sont
5 chacune choisies dans le groupe comprenant l'IPDI (5-isocyanato-1 (isocyanatométhyl)-1,3,3-triméthylcyclohexane), le HDI (1,6-diisocyanatoexane), le TDI (1-3 diisocyanatométhylbenzène), le 2,4'-MDI (1 isocyanato-2(4-isocyanatophényl) méthyl-benzène), le 4,4' MDI (1,1-méthylène bis (4-
10 isocyanatobenzène)), le 2,4-TDI (2,4 diisocyanato-1-méthylbenzène) et le PPDI (1,4-diisocyanatobenzène), le H₁₂ MDI (1,1-méthylène bis (4-isocyanatocyclohexane)), le CHDI (trans-1,4-diisocyanatocyclohexane), le TMDI (1,6-diisocyanato-2,2,4 (ou 2,4,4)-triméthylhexane), le m-TMXDI (1,3-bis (1-isocyanato-1-méthyléthylbenzène), le p-TMXDI (1,4-bis (1-isocyanato-1-
15 méthyléthylbenzène), le NDI (1,5-diisocyanatonaphthalène), le MDI polymérique (acide isocyanique, polyméthylène polyphénylène ester), le Desmodur R (1,1',1"-méthyllidynetris (4-isocyanatobenzène)), le Desmodur RI (4-isocyanatophénol phosphorothioate (3:1) ester).

20 Dans le cas des isocyanates bloqués, qui peuvent être des dimères, des trimères..., la molécule de blocage est toute molécule habituellement utilisée (caprolactame, oxime...) et parfaitement connue de l'homme du métier, en particulier les molécules décrites dans les publications : W.Wicks Prog. Org. Coat. 9, p3, 1981 et L.TLPhai et al Makromol. Chem. 186, 1189, 1984.

25

Selon une autre caractéristique, l'agent réticulant représente entre 0,5 et 20 % en masse du polyuréthane greffé, seul ou en mélange.

Dans un mode de réalisation préféré, l'agent réticulant est un trimère de
30 l'IPDI et représente entre 1 et 6 % en masse du polyuréthane greffé seul ou en mélange.

En pratique, le TPU greffé de l'invention se présente sous forme de granulés qui peuvent être stockés en l'état et transformé ultérieurement directement par le transformateur par extrusion, calandrage, injection, etc..., et ce comme déjà dit, à
5 des températures élevées supérieures à 180°C du fait du choix de l'agent réticulant.

Dans une autre forme de réalisation, le TPU est greffé puis transformé directement en continu de manière à obtenir des profils de forme déterminée.

10

L'invention concerne également le procédé de fabrication du polyuréthane greffé précédemment décrit, qui consiste à faire réagir, à une température d'au moins 85°C, un polyuréthane thermoplastique pur ou en mélange, avec l'un des agents réticulants précédemment décrits, avantageusement un trimère d'IPDI, puis
15 à récupérer ensuite le polyuréthane thermoplastique thermodurcissable greffé obtenu.

La sélection des agents réticulants précités, du fait de leur structure, permet de ralentir la réaction de greffage et en effet d'éviter la réticulation complète du
20 TPU pendant la fabrication du polymère greffé à une température supérieure à 85°C.

L'invention concerne également le polyuréthane thermodurci susceptible d'être obtenu après autoréticulation du polyuréthane thermoplastique
25 thermodurcissable greffé précédemment décrit.

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation suivants.

30

Exemple 1Matières :

- 5 - Polyuréthane de NOVEON : Estane 58447 type ester,
Dureté 90 Shore A,
Fusion Kofler environ 185°C
- Trimère de l'IPDI de DEGUSSA : Vestanat T1890/100

 Matière 58447 témoin : viscosité mesurée sur melt indexeur à 210°C sous
10 8,16 kg = 40.

 Matière 58447 + 4 pcr de Vestanat T1890/100 extrudés à 185°C sur une
extrudeuse monovis diamètre 40 L 40 à 56 tours / minute : viscosité mesurée sur
melt indexeur à 210°C sous 8,16 kg = 30.

15 Matière 58447 + 4 pcr de Vestanat T1890/100 extrudés à 185°C sur une
extrudeuse monovis diamètre 40 L 40 à 56 tours / minute, puis réextrudés à 200°C
sur la même extrudeuse : viscosité mesurée sur melt indexeur à 210°C sous
8,16 kg = 15.

20 Matière 58447 + 4 pcr de Vestanat T1890/100 extrudés 2 fois, puis mis sous
presse chauffante à 200°C pendant 10 minutes sous 11 tonnes de pression pour
obtenir une éprouvette de 100 mm x 100 mm x 2 mm :

- 25 - la viscosité de la matière constituant l'éprouvette n'est plus mesurable par
le melt indexeur,
- la matière ne se dissout plus dans le THF,
- le point de fusion Kofler passe de 185°C pour le témoins à 240°C pour la
matière de l'éprouvette,
- 30 - la valeur du "compression set" à 70°C pendant 24 heures passe de 65 %
pour le témoin à 25 % pour l'éprouvette.

Exemple 2

Matières :

- 5 - Polyuréthane de NOVEON : Estane 58315 type éther,
Dureté 85 Shore A,
Fusion Kofler environ 150°C
- Trimère de l'IPDI de DEGUSSA : Vestanat T1890/100

10 Un mélange de 58315 avec 4 pcr de Vestanat a été effectué dans une
extrudeuse monovis du même type que celle de l'exemple 1, pour obtenir des
granulés de 58315 greffé. Après stockage d'un mois, le granulé greffé a été séché
dans une étuve ventilée à 80°C pendant deux heures, puis transformé sur une
calandre à 190°C pour obtenir une feuille de 1 millimètre d'épaisseur. La même
opération de calandrage a été effectuée avec le 58315 témoin.

15

Dans chacune des deux feuilles, il a été découpé des éprouvettes pour
effectuer un "hot set test" propre au câblé. Dans une étuve à 200°C, la matière
est soumise à une contrainte de 0.2 MPA. L'éprouvette témoin a cassé avant deux
minutes. L'éprouvette réticulée a passé la limite des 15 minutes.

20

Exemple 3

Matières :

- 25 - Polyuréthane de NOVEON : Estane 58277 type ester,
Dureté 95 Shore A,
Fusion Kofler environ 150°C
- SBS de ASAHI : Tufprène A,
Dureté 88 Shore A
Fusion 120°C
- 30 - MDI de BAYER : Desmodur 44 M
- Trimère de l'IPDI de DEGUSSA : Vestanat T1890/100

Mélanges effectués 3 fois sur une extrudeuse identique aux exemples
précédents. Puis fabrication d'éprouvettes de 2 mm d'épaisseur dans une presse
35 chauffante à 200°C pendant 11 minutes.

58277	:	}	70 %	Fusion Kofler	compoundage 1 : 150°C
Tufprène A	:		30 %		compoundage 2 : 150°C
					compoundage 3 : 150°C
58277	:	}	70 %	Fusion Kofler	compoundage 1 : 220°C
Tufprène A	:		30 %		compoundage 2 : 220°C
Trimère de l'IPDI	:		3 pcr		compoundage 3 : 220°C
58277	:	}	70 %	Fusion Kofler	compoundage 1 : 200°C
Tufprène A	:		30 %		compoundage 2 : 180°C
MDI	:		3 pcr		compoundage 3 : 160°C

REVENDICATIONS

5 1/ Polyuréthane thermoplastique thermodurcissable greffé, pur ou en mélange, susceptible d'être obtenu par greffage direct sur un polyuréthane thermoplastique pur ou en mélange, d'un agent réticulant choisi dans le groupe comprenant les trimères de diisocyanate aptes à initier la réaction de réticulation à une température supérieure à 85°C et les isocyanates bloqués, solides ou liquides,
10 dont le point de déblocage est supérieur à 85°C.

 2/ Polyuréthane selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent réticulant est un trimère de diisocyanate ou un isocyanate bloqué, dont les
15 molécules de base sont chacune choisis dans le groupe comprenant l'IPDI (5-isocyanato-1(isocyanatométhyl)-1,3,3-triméthylcyclohexane), le HDI (1,6-diisocyanatoexane), le TDI (1-3 diisocyanatométhylbenzène), le 2,4'-MDI (1 isocyanato-2(4-isocyanatophényl) méthyl-benzène), le 4,4' MDI (1,1-méthylène bis (4-isocyanatobenzène)), le 2,4-TDI (2,4 diisocyanato-1-méthylbenzène) et le
20 PPDI (1,4-diisocyanatobenzène), le H₁₂ MDI (1,1-méthylène bis (4-isocyanatocyclohexane)), le CHDI (trans-1,4-diisocyanatocyclohexane), le TMDI (1,6-diisocyanato-2,2,4 (ou 2,4,4)-triméthylhexane), le m-TMXDI (1,3-bis (1-isocyanato-1-méthyléthylbenzène), le p-TMXDI (1,4-bis (1-isocyanato-1-méthyléthylbenzène), le NDI (1,5-diisocyanatonaphthalène), le MDI polymérique
25 (acide isocyanique, polyméthylène polyphénylène ester), le Desmodur R (1,1',1"-méthyllidynetris (4-isocyanatobenzène)), le Desmodur RI (4-isocyanatophénol phosphorothioate (3:1) ester).

3/ Polyuréthane selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent réticulant représente entre 0,5 et 20 % en masse de polyuréthane greffé seul ou en mélange.

5

4/ Polyuréthane selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent réticulant est un trimère de l'IPDI et représente entre 1 et 6 % en masse du polyuréthane greffé, seul ou en mélange.

10

5/ Polyuréthane selon la revendication 1, caractérisé en ce que le TPU est en mélange avec un polymère thermoplastique choisi dans le groupe comprenant, de manière non limitative, le PP (polypropylène), le PET (polyéthylène téréphtalate), le POM (polyoxyméthylène), le PBT (polybutylène téréphtalate), le PEHD (polyéthylène haute densité), le PS (polystyrène atactique, isotactique et syndiotactique), l'ABS (acrylonitrile/butadiène/styrène), le PMMA (polyméthacrylate de méthyle), le PC (polycarbonate), le PVC (polychlorure de vinyle), le PEEK (polyéther éther cétone), le PPE (polyphénylène éther), le PSU (polysulfone), le polycétone aliphatique, leurs homo-, co- et terpolymères. Le PE (polyéthylène), le PP (polypropylène) métallocène, le SBS (styrène butadiène styrène), le SEBS (styrène éthylène butadiène styrène), le COPE (copolyester bloc ester), l'EPDM (éthylène propylène diène), leurs homo-, co- et terpolymères.

6/ Polyuréthane selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de granulés.

7/ Procédé de fabrication du polyuréthane greffé objet de l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste, à faire réagir à une température d'au moins 85°C, le TPU pur ou en mélange avec l'agent réticulant

puis à récupérer le polyuréthane thermoplastique thermodurcissable greffé obtenu.

- 5 8/ Polyuréthane thermodurci susceptible d'être obtenu après autoréticulation du polyuréthane objet de l'une des revendications 1 à 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No

PCT/FR 02/03646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08L75/04 C08G18/79

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 347 338 A (TORII HIDEYASU ET AL) 31 August 1982 (1982-08-31) column 2, line 37 -column 3, line 58 example 2	1-8
X	DE 42 09 709 A (BAYER AG) 30 September 1993 (1993-09-30)	1-4,8
A	page 3, line 38 -page 5, line 57 example 3	5-7
A	US 6 142 189 A (BHATTACHARYYA JAYANTA) 7 November 2000 (2000-11-07) column 3, line 38 -column 4, line 33 column 5, line 9 - line 21	1,8
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 2003

Date of mailing of the international search report

05/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat^C Application No
PCT/FR 02/03646

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 347 933 A (BASF CORP) 20 September 2000 (2000-09-20) page 2, line 5 - line 41 claim 1; example 1 _____	1,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
In relation to patent family members

International Application No
PCT/FR 02/03646

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4347338	A	31-08-1982	JP	1174373 C	28-10-1983
			JP	56167430 A	23-12-1981
			JP	58002063 B	13-01-1983
			DE	3170256 D1	05-06-1985
			EP	0041347 A2	09-12-1981
DE 4209709	A	30-09-1993	DE	4209709 A1	30-09-1993
			CA	2081542 A1	29-04-1993
			EP	0539802 A1	05-05-1993
			JP	5230163 A	07-09-1993
			MX	9205999 A1	01-05-1993
			US	5210127 A	11-05-1993
US 6142189	A	07-11-2000	AU	6351700 A	05-02-2001
			EP	1196709 A1	17-04-2002
			WO	0106163 A1	25-01-2001
GB 2347933	A	20-09-2000	US	6258310 B1	10-07-2001

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08G18/08 C08L75/04 C08G18/79

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 347 338 A (TORII HIDEYASU ET AL) 31 août 1982 (1982-08-31) colonne 2, ligne 37 -colonne 3, ligne 58 exemple 2	1-8
X	DE 42 09 709 A (BAYER AG) 30 septembre 1993 (1993-09-30) page 3, ligne 38 -page 5, ligne 57 exemple 3	1-4, 8
A		5-7
A	US 6 142 189 A (BHATTACHARYYA JAYANTA) 7 novembre 2000 (2000-11-07) colonne 3, ligne 38 -colonne 4, ligne 33 colonne 5, ligne 9 - ligne 21	1, 8
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 février 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/03/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Neugebauer, U

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 2 347 933 A (BASF CORP) 20 septembre 2000 (2000-09-20) page 2, ligne 5 - ligne 41 revendication 1; exemple 1 -----	1,8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux _____ bres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR 02/03646

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4347338	A	31-08-1982	JP 1174373 C	28-10-1983
			JP 56167430 A	23-12-1981
			JP 58002063 B	13-01-1983
			DE 3170256 D1	05-06-1985
			EP 0041347 A2	09-12-1981
DE 4209709	A	30-09-1993	DE 4209709 A1	30-09-1993
			CA 2081542 A1	29-04-1993
			EP 0539802 A1	05-05-1993
			JP 5230163 A	07-09-1993
			MX 9205999 A1	01-05-1993
			US 5210127 A	11-05-1993
US 6142189	A	07-11-2000	AU 6351700 A	05-02-2001
			EP 1196709 A1	17-04-2002
			WO 0106163 A1	25-01-2001
GB 2347933	A	20-09-2000	US 6258310 B1	10-07-2001